日本水產學會誌

第十六卷 第十一號

Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries

Vol. 16, No. 11, 1951

目 次

昭和二十六年

日本水產學會

The Japanese Society of Scientific Fisheries

TOKYO

CONTENTS



大谷武夫博士を悼む

大谷博士が昭和 25 年 8 月 16 日任地宮崎市で突然逝去された。前年の夏，新設の宮崎大学農学部水産化学講座担任教授として赴任以来，非常な熱意を以て，水産学科創設と水産科学研究所設立とに努めて居られることを知つていた私たちは，突然の逝去の報に茫然としたのであつた。その数日前から膽嚢炎の発作に悩み，急に入院して間もなく，心臓麻痺によつて急逝されたそうで，大学の教室の人々も逝去の報に驚いて馳けつけた次才とのことであつた。

宮崎大学へ赴任されて，在任丁度 1 ケ年，あまりにも短い期間であつたが，その間の博士の活動は眼覚ましいものがあつたようで，それまで水産学の胚胎のなかつた地方に，大きな構想を以て，水産学の教育と研究との殿堂を打ち建て，具体的に地方の産業を開発することによつて日本の産業学術文化の向上に資そうとされた努力は，着々と実を結ぼうとしていたのであつた。その創業の日未だ浅いときに，中心たる博士を失つた大学関係者と縣の水産界との落膽は察するに余りある。

大谷博士は明治 24 年 1 月 15 日に福島縣西白河郡矢吹町に生れ，東京府立才三中学校・才七高等学校を経て，大正 2 年東京帝国大学農科大学水産学科に入学，同 5 年 7 月これを卒業して水産学士となられた。引きつづいて大学院に入学して水産化学を専攻，傍ら東京農業大学化学講師及び農林省水産講習所化学講師を嘱託された。大正 10 年水産講習所教授に任ぜられ，水産化学を担当，以後昭和 21 年 10 月，一身上の都合で退職されるまで，26 年間に亘つて同所の教授として，多くの優秀な学術業績を挙げ，多数の人材を養成された。その間，昭和 3 年 1 月に“魚肉の自家消化に関する研究”によつて農学博士の学位を得，昭和 3 年 3 月より 1 ケ年半独逸に留学された。

大谷博士の学術上の業績は，水産化学の分野に於て，魚類の自化消化及び消化酵素・ヴイタミン・フイツシユミールなどに関するものが多く，これらは単独または協同研究者との共著として，約 40 篇の学術論文となつて，水産学会報・水産講習所試験報告及び研究報告・日本水産学会誌その他に発表されている。著書も，専門分野に関するものが 14 部に及び，更に出版準備中のものが数部あると聞く。

博士はまた学術の普及発達に盡されたところが大きく，日本水産学会の設立に当つては，設立委員の一人として斡旋し，学会成立後は役員として長くその運営に盡され，昭和 16 年，17 年には副会長として学会の発展に貢献された。その他の社会的活動も枚挙に暇なく，例えば日本学術振興会国民栄養委

員会委員・三井食糧研究所理事・財団法人青山科学研究所理事・食糧対策委員会委員・特許実施斡旋委員会委員・社団法人厚生食糧研究会々長などに就任，縦横に手腕を振はれた。

このように述べて来て博士の生涯を顧みると，博士の学的活動は，わが国の水産学がその創成期を過ぎて，各分野やゝ形をなして独自の発達を示して来た時代の数十年間に，水産化学・水産製造化学の分野に於て，大きな貢献をされたことが知られる。逝去に当つては特旨を以て位 1 級を進められ，正四位勲四等に叙せられている。

博士はその生活の時間の大部分を研究に捧げて居られたので，必ずしも多趣味とはいえないかも知れないが，門下の人々の言によると，思想は進歩的で，文学一般・演劇などに相当の理解を示され，碁を嗜み，旅行が好きで殊に温泉を好まれたという。御遺族はひで子未亡人と三女で，長女次女の方は既に嫁し，末女の方がなお家庭に居られる。

筆者は東大水産学科の後輩であるが，現在たまたま日本水産学会九州支部長の席に居るので，博士が九州支部会員として逝去された縁故を以て，こゝに弔意追憶の筆を執つた次才である。

内　田　惠　太　郎

大谷武夫博士業績目録 （ ）内は共同研究者

學　術　論　文：—

1，鰤肉蛋白の加水分解　水学報 **3**（2）54，1922　2，鯖消化器官に於ける消化酵素　水学報 **3**（2）66，1922　3，魚肉の自家消化に就きて　才 1 報　水講試報及び水研報 **19**（3）1，1923（島田）　4，魚肉の自家消化に就て　才 2 報　水講試報及び研報 **21**（5）149，1926（角，島田）　5，魚肉の自家消化に就て　才 3 報　アンモニアの生成　水講試報及び研報 **22**（1）20，1926（角）　6，魚類の幽門垂のアミラーゼに就て　水講試　及び研報 **22**（1）28，1926（島田）　7，魚肉中のグリコゲナーゼに就て　才 1 報　水講試報及び研報 **22**（1）24，1926（島田）　8，魚肉中のグリコゲナーゼに就て　才 2 報　水講試報及び研報 **22**（5）359，1927（島田）　9，魚肉の自家消化に就て　才 4 報　水講試報及び研報 **22**（5）336，1927（角）　10，鰻の膵臓の消化酵素に就て，アミラーゼに就て　水講試報及び研報 **22**（5）343，1927（川上，鈴木）　11，鯖の幽門垂に於ける蛋白酵素に就て　水講試報及び研報 **22**（5）352，1927（畑中）　12，魚肉の自家消化に関する研究　水学報 **5**（1）1，1928　13，コリンの定量法　Biochem. Z., **215** 366，1929（Pincussen）　14，魚介肉加熱中に於ける硫化水素発生に就て　才 1 報　日水誌 **1**（1）7，1932（川口）　15，黴の Lecithase に対する至適水素イオン濃度　日水誌 **1**（2）77，1932（木俣）　16，藻類の色素（綜述）　日水誌 **1**（3）143，1932　17，水産動物筋肉に於けるアルミニウムの分布　日水誌 **2**（1）20，1933（島田）　18，鯰膵臓の蛋白酵素に就て　水講試報及び研報 **28**（2）131，1933（横田）　19，魚粉末の消化率と乾燥速度　日水誌 **4**（2）95，1935（木村）　20，魚肉中の結締組織の定量　日水誌 **4**（3）195，1935（倉掛）　21，魚油中のヴイタミン A 及 D.　日水研彙報 **1**，1935　22，水産動物肝臓の生化学的研究　才 1 報　水産動物肝臓中に於ける新生長促進物質 1.　日水誌 **5**（3）192，1936（高橋）　23，海産動物及び海産食品に於けるヴイタミン C.　日水試 **5**（3）195，1936（広沢）　24，フイツユミール製造に関する一知見　日水誌 **5**（3）199，1936（武井）　25，茨城縣沿岸産中羽鰮の脂肪含有量に就て　日水誌 **5**（5）308，1937（薄井，助川）　26，鰮油に関する研究　才 1 報　日水誌 **5**（6）385，1937（武井）　27，ヒメマスの蛋白消化酵素に就て　日水誌 **6**（1）45，1937（中井）　28，山口縣（瀬戸内海産）カタクチイワシの脂肪含有量に就て　日水誌 **6**（3）147，1937（島田，豊田）　29，フイツシユミールに関する研究，1. 蛋白消化率に及ぼす脂肪溶剤の影響　日水誌 **6**（5）277，1938（町田）　30，Oxygen Consumption of Fresh Water Fishes　日水誌 **6**（6）287，1938（木俣）　31，フイツシユミールに関する研究　才 2 報　鰮油の変色と吸着剤との関係　日水誌 **7**（1）27，1938（野中）　32，フイツシユミールに関する研究　才 3 報　燻烟及び木タールの魚油酸化防止力　日水誌 **7**（2）111，1938　33，フイツシユミールに関する研究　才 4 報　木タールの魚油酸化防止力　日水誌 **7**（4）217，1938（安藤，薄井）　34，水中に溶存する化学物質の魚介類に及ぼす影響　才 1 報　日水誌 **7**（5）281，1939（薄井，木俣，石川）　35，食用海産無背椎動物及び海藻に於ける Vitamin C.　日水誌 **9**（4）151，1940（石井）　36，フイツシユミールに関する研究　才 5 報　日水誌 **10**（2）76，1941（佐々木）　37，黴を利用せる水産食品に就ての研究　三井食糧研報 **1**，81，1946（山田，小林）　38，加熱に依る貝類筋肉の消化率に就て　三井食糧研報 **1**，88，1946（山田）　39，魚皮を原料とするゼラチン製造に就て　才 1 報　日水誌 **15**（3）131，1949（下条）　40，貝類の化学的研究　才 1 報　日水誌 **15**（3）134，1949（荻野）

著　書

1，酵素研究法（日本評論社）1932　2，水産食品化学（日本評論社）1933（奥田）　3，軟体動物の化学（厚生閣）1934（富士川）　4，海藻の化学（厚生閣）1935（富士川）　5，フイツシユミールに就て（日水研）1936　6，魚類の化学（厚生閣）1937（富士川）　7，魚油（日水研）1937　8，実験酵素化学（科学書院）1939　9，冷凍・塩蔵・乾製品（厚生閣・酵素化学全集—17 巻）1940　10，魚油の化学（厚生閣・水産製造工学講座—3）1941　11，魚粕及びフイツシユミールの化学（厚生閣・水産製造工学講座—4）1941　12，塩蔵の化学（厚生閣・水産製造工学講座—7）1944　13，水産の化学（河出書房）1944　14，水産製造化学（天松堂出版部）1949.

Notes on the young of the "Hokke," Pleurogrammus azonus Jordan et Metz*

Tokiharu ABE

TOKAIKU SUISAN KENKYUJO
(Formerly Central Fisheries Station of Japan)
and
Zoological Iustitute, Faculty of Science,
Tokyo University

In former years, when the spring herring approacned the south-western coast of Hokkaido to spawn or, when the sardine abounded the Japanese seas, the "Hokke", *Pleurogrammus azonus* JORDAN et METZ, was of minor economic importance, and little attention was paid to its fishery and biology. It was only seven years ago (May, 1943) that the resources studies of this species were started at the Hokkaido Fisheries Experiment Station possibly stimulated by the unusual demand for fish at that time, which coupled with a reported increase in abundance of this fish resulted in a catch from Hokkaido of 44181 metric tons for 1943, 61376 metric tons for 1944, 73617 metric tons for 1945, 80141 metric tons for 1946, 61325 metric tons for 1947 and 60368 metric tons for 1948.** Since April, 1947, the resources studies were also made at the Central Fisheries Station of Japan (formerly translated as Imperial Fisheries Experiment Station) on the "Hokke" of the Japanese coasts of Japan Sea and coasts of Hokkaido parallel with the studies carried out at the Hokkaido Fisheries Experiment Station on the fish from the coasts of Hokkaido. In April, 1950, however, due to the drastic change in the research system at the Fisheries Agency, Ministry of Agriculture and Forestry, the resources studies of the "Hokke" was designated as one of the main items of researches exclusively of the new Hokkaidoku Suisan Kenkyujo, and it seems desirable that the present writer would leave the more detaild study of the "Hokke"

---

* 昭和 25 年 7 月 26 日受理
東海区水産研究所業績　B才 34 号（印刷費著者所屬機關負担）

** After the present paper went to press, the following catch records of the "Hokke" from Hokkaido appeared in the reports by Hokkaido Suisanbutsu Kensajo:

47847 metric tons (from Hokkaido alone) in 1949.
55494 „ („) in 1950.

in the hands of the staff members of this station. In this paper he wishes to present some notes on the young of the "Hokke", of which, so far as he is aware, but a few records have hitherto been published. It is his pleasing duty to express here his thanks to Dr. M. TAUCHI (former Director of the Central Fisheries Station of Japan), Dr. M. UDA (Director of the Tokai-ku Suisan Kenkyujo), Mr. T. KAWANA (of the same Station), Mr. J. NAKAI (of the same Station), Mr. Y. TAKEMURA (of the same Station), Mr. K. TAMURA (Kumaishi, Hokkaido), Mr. Y. SUGINO (Kudo, Hokkaido), Mr. Y. OGAWA (Nihonkai-ku Suisan Kenkyujo), and many other Japanese colleagues and fishermen for their kindness.

Published records and informations relevant to the young

In 1936 Mr. A. G. KAGANOVSKY reported the occurrences of the young of *Pleurogrammus azonus* (JORDAN et METZ) ("Morskoi Lenock" or "Terpuuk" in Russian) near the surface of the sea of southern Primorskaya. According to him, the young of 85—95 mm (possibly total) length were taken by a purse sein near Askold I. (Peter the Great Bay) on July 23, 1931, and those of 120—140 mm (possibly total) length* were taken in large quantities by herring set nets in the southern part of Primorskaya during 2-27, July, 1935. These records stand in line with the informations heard by the present writer from Mr. K. TAMURA and Mr. Y. OKUNO who have been in Sakhalin for more than twenty years and with those from Mr. J. NAKAI who made frequent voyages across Japan Sea while he was a staff member of the Fisheries Experiment Station of Korea prior to the end of the recent war. According to the two former, the young of some 60 mm total length appeared near the eastern coast of Aniva Bay late in May, those of 100—120 mm total length were taken there in abundance (18800—22600 kg per net) by herring set nets during the middle of June-middle of July, and those of some 180 mm total length were caught during August-September. The blue of the back disapeared, they added, when the young attained the total length of some 120—180 mm. Mr. Nakai told several times that he saw the young of the "Hokke" often in the offshore of Japan Sea, and recently he has presented to the writer for study the specimens of them which will be described later. The smallest "Hokke" recorded from the Japanese waters seems to be of *ca.* 150 mm total length seen in July (Mr. Y. HIRANO's pamphlet of 1946, p. 18, and his paper appeared in the "Journal of the Hokkaido Fisheries Scientific Institution**, iv, no. 1, p. 18, 1947).

* Identified by the late Mr. A. J. TARANETZ.

** "Hokkaido Suisan Shikenjo" has been translated in various ways: *eg.* "Hokkaido Fisheries Experiment Station", "Hokkaido Fisheries Scientific Institution", *etc.*

On the other hand, Mr. HIRANO made artificial fertilization of the "Hokke" eggs (1946), and figured with Mr. H. KONDO (1943) a larva of 11 mm total length. The specimens presented by Mr. NAKAI bridge over the gap between the developmental stage represented by this figure and that represented by a specimen of 165 mm total length (A. No. 7964) obtained by the present writer on July 5, 1948, from among many young herrings of 170—250 mm total length from Urakawa, southern Hokkaido, at the Central Wholesale Market of Tokyo.

On November 25, 1933, Mr. KAGANOVSKY also found one example of *Pleurogrammus azonus* of *ca.* 220 mm (probably total) length among the fishes taken by drift nets for sardine, at a station 80 miles south of Askold I., where the depth was more than 2,000 meters. As regards the migration of the young "Hokke", the details are as yet to be worked out.*

Description of the examples of the young

Leaving the presentation of the results of the variation studies on the adult "Hokke" for a future work (which is indispensable for identifying the young), the specimens of the young "Hokke" mentioned above will be described below. Like the young of *Hexagrammos otakii* JORDAN et STARKS and *Agrammus agrammus* (TEMMINCK et SCHLEGEL), they are characterized by the blue color of the body which might be interpreted as adapted to the life near the surface during the young stages**.

A. No. 7964: Bears the data mentioned above. The measurements are expressed in hundredths of the standard length, 146 mm. Except for the slender body, bluish tint of the back and silvery white color of the lower part of sides (as in *Scomber japonicus* HOUTTUYN), it is similar to the adult (although the belly is damaged and the courses of the lateral lines of this part of the body can not be seen). Length of head 21; greatest depth of body *ca.* 17; greatest width of body *ca.* 10; least depth of caudal peduncle 5; length of snout (measured parallel to the longitudinal axis of body) 6; diameter of eye 4.

D. XXII 29 (anteriormost spines increasing in length backwards); A. I 27; P.

*The result of the study on the migration of the adut "Hokke" will be reported upon in full detail in the near future.

***vide* Prof. K. UCHIDA's papers of 1929 (p. 373) and 1930 (p. 86, p. fig. 1), the late Mr. S. NAKAMURA's paper of 1936 (p. 138, figs. 79 and 80) and Drs. Y. OSHIMA and N. NAKAMURA's paper of 1944 (p. 94). As regards the young of the other Japanese members of the *Hexagrammidae*, there seems to be no published record.

left. *ca.* 22, right. damaged; V. damaged; C. xviii (lowermost 4 rays segmented)/6+8/*ca.* xiv or more (uppermost 5 rays segmented).

T. No. 1689: (Fig. 1, a, b.): Total length 63 mm. Presented by Mr. J. NAKAI. Collected by "Senshu-maru" (scientific vessel of Fisheries Experiment Station of Akita-ken), at 39°35′00″N, 135°45′31″E (near "Yamato-tai"), at 1:00—1:10 a.m., March 30, 1950, by a large-mouthed larva-net, at the velocity of 2 miles per hour. The surface temperature was 7°C. The collecting was made for the study of the sardine larvae under the direction of Mr. NAKAI. Measurements are expressed in hundredths of the standard length, 55 mm (measured to the posterior margin of the two vertically placed pale spots at the base of caudal fin). Length of head 22; greatest depth of body 15; greatest width of head 10, that of trunk 9; least depth of caudal peduncle 7; length of snout (measured parallel to the longitudinal axis of body) 5; diameter of eye *ca.* 6.

D. XX 30 (anteriormost spines increasing in length backwards); A. 28 (possibly I 27); P. left. *ca.* 24, right. 23; V. left. damaged, right. I 5; C. xix (lowermost 4 rays segmented)/6+8/xx (uppermost 4 rays segmented).

The uppermost, second, fourth and fifth lateral lines are discernible anteriorly (the third is lacking).

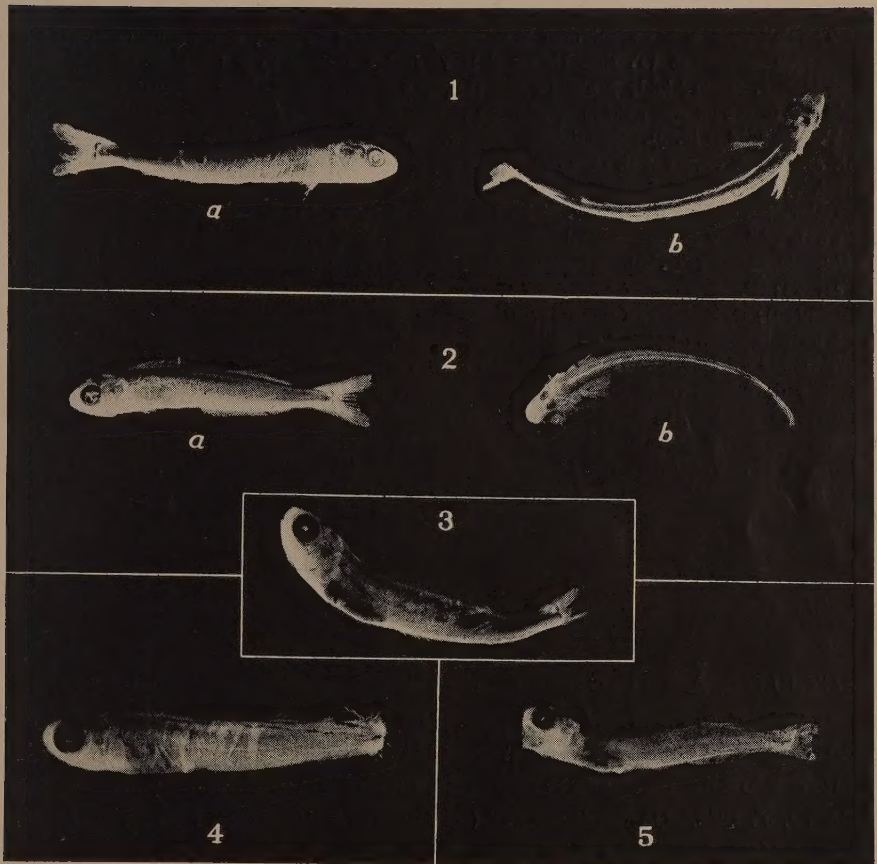
Dorsal parts of head and trunk greenish blue, upper part of side dark, pale below. A pair of dark spots behind interorbital space, and two vertically placed dark triangular spots on the proximal part of caudal fin on each side, which are preceded by the two vertically placed pale spots at the base of caudal fin. A pale longitudinal band on each side near the base of dorsal fin. Eight very small black dots on the mid-ventral line, between anal and caudal, followed by another at the lower part of the base of caudal.

T. No. 1687 (Fig. 2, a, b): Bears the same date as T. No. 1689. Total length 45 mm. Measurements are expressed in hundredths of the standard length, 39.3 mm (measured to the posterior margin of the two vertically placed pale spots at the base of caudal fin). Length of head 22; greatest depth of body 15; greatest width of head 10, that of trunk 7 (trunk compressed); least depth of caudal peduncle 7; length of snout (measured parallel to the longitudinal axis of body) 4; diameter of eye 8.

D. 51 (anteriormost rays, possibly spines, increasing in length backwards); A. 28; P. left. 24, right. *ca.* 24; V. left. 6 (tip damaged), right damaged; C. xvii (lowermost 3 rays segmented)/7+8/xx (uppermost *ca.* 4 rays segmented).

Only the "2nd" lateral line from above is seen indistinctly.

PLATE



Except for the presence of the much darker longitudinal line at the base of dorsal fin on each side and two (instead of one) minute black dots on the ventral part of the base of caudal fin, the coloration is as in the specimen described just above.

The following three specimens are fragile, demaged in part, and bear the same data as the two specimens (T. Nos. 1689 and 1687) just described to which they bear general resemblance. It is highly probable thgt they are the young of the "Hokke," and it seems advisable to report upon these specimens provisionally here.

T. No. 1684 (Fig. 3). Standard length *ca.* 26.7 mm. D. *ca.* 49; A. *ca.* 28; P. left. *ca.* 23, right. *ca.* 23. V. very small, rays can not be counted; C. *ca.* xi/6+8 (segmented, mostly not branched) / *ca.* xiii.

Coloration as in T. No. 1687. The longitudinal black line at the base of dorsal fin on each side of body is very conspicous. Lateral lines are not discernible.

T. No. 1683 (Fig. 4). Standard length *ca.* 21.3 mm. D. damaged (rays distinct.; A. *ca.* 28; P. damaged (rays developed); V. very small (rays developed, but can not be counted); C. damaged (rays developed .

The skin at thc base of dorsal fin is damaged. Lateral lines are not discernible.

T. No. 1682 (Fig. 5). Standard length *ca.* 18.0 mm. The dorsal and anal fin-rays are not fully developed (only the rudiments appearing proximally), the fins being continuous membranes through the caudal fin which has fin-rays fairly well differentiated already; the lower pectoral fin-rays are not well developed, some 16 rays are visible in the upper 3/4 of the fin. Ventral fins and lateral lines are not discernible.

The black longitudinal line along the base of dorsal fin on each side of body is very thin but distinct.

REFERENCES

with title in English.

BELCHOUK, L. A. 1938. Contribution on age determination of *Pleurogrammus azonus*. Bull. Pacific Sci. Inst. Fish. Ocean, xiv, pp. 165—168. (In Russian)

HIRANO, Y. and TAKAHASHI, T. 1943. Some obsevations on the "Hokke". Hokkaido Suisan Shikenjo Junpo, no. 577 (Sept. 5, 1943), pp. 8—10. (In Japanese.)

HIRANO, Y. 1946. On the "Hekke" (*Pleurogrammus azonus* JORDAN et METZ) from Hokkaido. 34 pp. (In Japanese.)

———— 1947. On the "Hokke" from Hokkaido. Journal of the Hokkaido Fisheries Scientific Institution, iv, no. 1, pp. 10—22. (In Japanese.)

HIRANO, Y. and KONDO, H. 1948. On the development of Atka mackerel eggs. Joural of the Hokkaido Fisheries Scientific Insttution, v, no 3, pp. 1—3. (In Japanese.)

HUBBS, C. L. 1943. Terminology of early stages of fishes. Copeia, 1943, p. 260.

KAGANOWSKY, A. G. On the occurrence of (*Pleurogrammus azonus*) near the surface in southern Primorskaya. Bull. Far Eastern Branch. Acad. Sci. U.S.S.R., xviii, pp. 170—171. (In Russian.)

NAKAMURA, S. 1936. Young stages of the littoral fishes appearing near Kominato. XIX. Yōshoku Kaishi, vi, nos. 7, 8, pp. 138—138. (In Japanese.)

OSHIMA, Y. and NAKAMURA, N. On the life-history of *Hexagrammos otakii* JORDAN et STARKS. Suisan Gakkaiho, ix, nos. 2—4, pp. 81—89. (In Japanese.)

UCHIDA, K. 1929. Various larval adaptations of fishes. Zool. Mag. (Tokyo), xli, pp. 373—374. (In Japanese.)

——— 1930. Pisces, Cyclostomata and Cephalochordata. In "Seibutsugaku" by Iwanami Shoten, 118 pp., 1 pl. (In Japanese.)

YAMAMOTO, G. and NISHIOKA, C. 1948. Breeding habits and developmental processes of greenling, *Hexagrammos otakii* JORDAN et STARKS. Seibutu, iii, no. 5, pp. 167—170. (In Japanese.)

EXPLANATION OF PLATE

Fig. 1. Young "Hokke" of 63 mm total length (T. No. 1689).
Fig. 2. „ „ 45 mm „ (T. No. 1687).
Fig. 3. Probably the young of "Hokke", standard length *ca.* 26.7 mm (T. No. 1684).
Fig. 4. „ „ *ca.* 21.3 mm (T. No. 1683).
Fig. 5. „ „ *ca.* 18.0 mm (T. No. 1682).

ADDITION

After this paper went to press, the following report was published:

KAMBARA, H. 1950. Investigation of Atka mackerel. I. On the young of Atka mackerel appearing along the Pacific coasts of Hokkaido. Hokkaido Fisheries Scientific Institution, vii, no. 11, pp. 19–27. (In Japanese.)

サメ肝油不鹼化物の簡易定量法

Simplified Determination of Non-saponifiable Matter in Shark Liver Oil

東 秀 雄・衣 卷 豊 輔
Hideo HIGASHI and Toyosuke KINUMAKI

Authors designed a new method in which non-saponifiable matter content is indirectly obtained by the determinating technique of saponfication and acid values.

If

A_1 is the weight of fatty acids that compose glycerides,
A_2 is the weight of fatty acids that compose esters,
A_3 is the weight of free fatty acids,
G is the weight of glycerol that composes glycerides,
Al is the weight of alcohols that compose esters,
W_1 is the weight of water produced in glycerides formation,
W_2 is the weight of water produced in esters formation,
Hy is the weight of hydrocarbons,

then the non-saponifiable fraction, a % may be represented with a equation (1).

Also fatty acid content in tested oil, b % and that in the mixture of fatty acids and non-saponifiable matter, c % may be represented with equations (2) and (3). From these, equation (7) is obtained.

When b and c are be calculated from data of titration, a is easily obtained.

Authors' results are shown in Table II compared with that by the usual method.

昭和 25 年 5 月，農林物資規格法が制定され，水產物に就ても必要な検査規格が新に設けられることになつた。水產動物油に就ては，従来検査所で検査されている事項として色沢，酸価，夾雑物の三者があるが，サメ肝油は，他の一般魚油（イワシ油，ニシン油等）と性狀，用途など著しく異る爲，採集地に於てサメ肝油と一般魚油を簡単に識別することが要望されている。

サメ肝油の性狀は，サメの種類，產地，漁期等により大なる差異があり，夫々のサメ肝油を識別する方法は簡単でないが，不鹼化物含量を測定することにより試料油が一般魚油のみよりなるか，あるいはサメ肝油が混入されているかを判別することは出来る。しかるに従来一般に行われている不鹼化物含量の定量法は操作が繁雑で，現在の検査所の施設，人員をもつて行うことは困難である。

故に検査所に於て現在行つている酸価の測定の技術をもつて，不鹼化物の含量を定量することが出来たならば，検査所の施設，人員を拡充しないですむ。我々はこのような考えにより脂肪酸の含量を，鹼化価，酸価測定と同様な方式で算出し，それより間接的に不鹼化物含量をみちびきたすことを考案した。

供試油脂中の不鹼化物含量を a % とすれば a は次式によりあらわされる。

$$a = \frac{Al + Hy}{A_1 + G - W_1 + A_2 + Al - W_2 + Hy + A_3} \times 100 \qquad (1)$$

たゞし

A_1: グリセリドを構成している脂肪酸の量。

A_2 バチルアルコール，ステロール，ビタミン A 等のアルコールとエステル

（昭和 25 年 8 月 15 日受理）
東海区水產研究所業績 B 第 35 号（印刷費著者所属機関負担）

を構成している脂肪酸の量。

A_3： 遊離の脂肪酸の量。

G： 脂肪酸と結合しグリセリドを構成しているグリセリンの量。

Al： 脂肪酸と結合してエステルを構成しているアルコールの量。

W_1： 脂肪酸とグリセリンよりグリセリドの出来るとき生ずる水の量。

W_2： 脂肪酸とアルコールよりエステルの出来るとき生ずる水の量。

Hy： 炭化水素の量。

次に供試油脂中の脂肪酸含量を b % とすれば，b 次式によりあらわされる。

$$b=\frac{A_1+A_2+A_3}{A_1+G-W_1+A_2+Al-W_2+Hy+A_3}\times 100 \qquad (2)$$

また鹸化後，酸で分解して得た脂肪酸と不鹸化物との混合物中に含有される脂肪酸含量を c % とすれば，c は次式によりあらわされる。

$$c=\frac{A_1+A_2+A_3}{A_1+A_2+Al+Hg+A_3}\times 100 \qquad (3)$$

(1) 及び (2) 式の分母を d であらわせば

(1) より $Al+Hy=ad/100$ (4)

(2) より $A_1+A_2+A_3=bd/100$ (5)

(4)，(5) を (3) に代入すれば

$$c=\frac{bd/100}{ad/100+bd/100}\times 100$$

$$=\frac{b}{a+b}\times 100 \qquad (6)$$

(6) より

$$a=b/c\times 100-b \qquad (7)$$

すなわち不鹸化物含量 a は b 及び c がわかれば算出出来る。

しかるに b は供試油脂を鹸化価測定の場合と同様に，油脂約 2g を精秤し，1/2 N. アルコール性 KOH で鹸化し，フエノールフタレンまたはチモールフタレン等を指示薬とし 1/2 N. HCl で滴定し，同時に試料をいれざるものにつき空試験を行えば b は次式により計算出来る。

$$b=\frac{(\text{空試験滴定値}-\text{試料滴定値})\times\frac{\text{HCl の規定度}}{1000}\times\text{脂肪酸の平均分子量}}{\text{供試油脂量}}\times 100$$

また鹸化後 b の試験に使用した試料にさらに HCl をくわえ，脂肪酸と不鹸化物との混合物を浮上させ，これを熱蒸溜水で Cl の反応のなくなる迄洗滌し．上層の油状物を分離し Na_2SO_4 で脱水，その後一部をとり，酸価測定の場合と同様に，アルコール・エーテルにとかし 1/10 N. KOH で滴定すれば次式により c を算出出来る。

$$c=\frac{\text{試料滴定値}\times\frac{\text{KOH の規定度}}{1000}\times\text{脂肪酸の平均分子量}}{\text{供試脂肪酸・不鹸化物混合物の量}}\times 100$$

b 及び c を求めるにあたつて問題になるのは脂肪酸の平均分子量をいくつにするかであるが，サメ肝油については諸研究者の結果より計算してみると才 1 表のごとくなり，大体 295 位の値を採用するのが適当と思われる，(ヘラツノザメ，クロコザメ等についてはやゝ高き値 305 位を採用するのがより良いように思われるが，これらは通常不鹸化物含量多く，30% をこす場合が多いので分子量を 295 としても大きな相違を示すことがないと考えた)。

Table 1. Average molecular weight of shark liver fatty acids

Species	Average neutralisation values		Average molecular weight
Carcharinus japonicus	210	(1)*	267.1
Sphyrna zygaena	191.1	(2)	293.6
Scoliodon walbeehmi	190.4	(2)	294.6
Lamna cornubica	189.6	(1)	295.9
Sqnalus suckleyi	189.8	(13)	295.6
Cetorhinus maximus	182.5	(6)	307.4
Deania eglantina	178.0	(6)	315.2
Dalatias atromarginatus	183.2	(5)	306.2
Etmopterus pusillus	186.3	(13)	301.1

*Figures indicate the numbers of data used in calculation.

さて以上に述べた方法により，平均分子量 295 として算出した不鹸化物含量の値と普通の魚油不鹸化物定量法 ** によつて得た値とを比較したのが第２表である。

ヨゴレブカ肝油（Carcharinus sp.）の場合を除き両者が大体一致するを見る。ヨゴレブカ肝油はやゝ特殊な肝油で固体脂を甚だ多量に析出している所より，C_{16}，C_{18} 等の分子量低き固体酸を含有することが多い上に不鹸化物含量も少いのでこのような誤差を生じたものであろう。普通のサメ肝油で不鹸化物含量５％以上のものについて適用すれば，本法は妥当な値を与えるものと思う。尚また將來各種サメ類肝油脂肪酸の平均分子量がより多数求められるならばこの方法の精度もさらに向上するであろう。

Table 2. Camparison of results obtained by the proposed method with those obtained by the usual method.

Species	Proposed method	Usual method
Etmopterus pusillus liver oil	40.9 %	39.2 %
Chimaera barbouri liver oil	34.5	33.3
Sqnalus suckleyi liver oil	14.5	14.0
Prionace glanca li er oil	11.6	9.9
Sqnalus brevirostris liver oil	7.1	7.2
Carcharinus sp. liver oil	−0.9	3.2

** 供試油脂を秤量後 2N アルコール性 KOH で鹸化し，初め 150cc, ついで 100cc のエーテルで４回抽出する。エーテル液は 10% アルコールにて作れる 2N KOH で４回洗滌後，10% HCl で酸性となし，つぎに Cl の反応のなくなる迄洗滌する。エーテル溶液は脱水後，エーテルを蒸発し去り不鹸化物を秤量する。この不鹸化物をアルコールに溶かし 1/10N KOH で滴定し，残留する脂肪酸をオレイン酸とし算出し先に得た不鹸化物量より差引き眞の不鹸化物量となしこれより不鹸化物含量を算出する。

水添魚油の泡立ちに關する研究（第2報）

Foaming Tendency of the Partially Reduced Fish Oil as Frying Oil (Part II)

東 秀雄・金子徳五郎

Hideo HIGASHI and Tokugoro KANEKO

（東海区水產研究所）

In the previous report we observed the high foam when some foods were fried with the partially reduced sardine oil, and assumed that the foaming tendency of the oil is caused by the partially reduced highly unsaturated fatty acid. To prove our assumption we prepared the methyl esters of several unsaturated fatty acids e.g., highly unsaturated, linolenic, linolic, and oleic acid. Each methyl ester was reduced at 150°C. During reduction of each ester we took the samples of different grade of reduction and observed the height of foaming when it was used as frying oil.

Estimation of the height of foaming has been carried out as follows:

Apparatus —— (Fig. I.) —— the apparatus shall consist of the following

(a) Test tube —— A standard test tube, 40 mm in inside diameter and 150 mm in length. It may be marked with a filling line, 10 cc above bottom.

(b) Wet filter paper —— Filter paper (diameter 50 mm) is wet with 0.5 cc of test water and folded up to little size (smaller than diameter of test tube) with copper wire.

(c) Thermometer —— A thermometer is a normal type from 0°C to 360°C.

(d) Volume of ester —— 10 cc.

Procedure —— 10 cc of the sample (ester) is put into the test tube and heated as 180°C.

Then wet filter paper is immersed in the heated ester. The foam is produced by boiling of the water of wet filterpaper. The height of the foam is varied during boiling. We defined that the height of foaming is the highest foaming from the surface.

By those experiments we confirmed that the foaming tendency of the partially reduced sardine oil as frying oil is caused by the partially reduced highly unsaturated fatty acid.

前報[1]に於て著者等は鰮油に軽度の水添*を行つたものを天ぷら油として用いる時に非常に泡立つことを見出し，この原因を検討した結果，鰮油中に含まれる高度不飽和脂肪酸の部分的に還元されたものが泡立ちの一つの原因になつているらしいと想像して，これを報告した。

本報に於ては高度不飽和脂肪酸及び他の不飽和脂肪酸のメチルエステルを作つて同様の方法を用いて検討し，更に鰮油メチルエステルの分溜物の各溜分に就て研究した結果，泡立ちの原因が高度不飽和脂肪酸の部分的に還元せられたものにあることを確認し得たのでこれを報告する。

実 験 の 部

〔A〕 鰮油より製取せる高度不飽和脂肪酸メチルエステル及び落花生油，亜麻仁油の不飽和脂肪酸メチルエステル各々の水添による泡立ちの変化に就て。

(1) 試 料 の 調 製

（昭和 25 年 9 月 28 日受理）

東海区水產研究所業績 B 第 36 号（印刷費著者所属機関負担）

* 水添とは水素添加の意である。

i) 高度不飽和脂肪酸メチルエステルの調製

鰮油 (沃素価 163**) を常法の如く加水分解して脂肪酸をとり 10 倍量のアセトンを加え 0°C にて数時間放置し，固体酸を析出せしめこれを濾別する。この液体部から外山氏[2] のソーダ塩アセトン法の別法により高度不飽和脂肪酸を分離した。即ちこの液体部を激しく攪拌しつゝ NaOH 溶液で中和し生成した沈澱を濾別後 0°C 以下に数時間放置すれば綿状結晶を生ずる。更にこれを濾別し，濾液よりアセトンを溜去後 HCl にて分解し，粗高度不飽和脂肪酸を得た。この操作を 3 回反覆して得た高度不飽和脂肪酸より H_2SO_4 を触媒としてメチルエステルを作つた。こゝに得られたメチルエステルは I.V. 338.3 である。

ii) 落花生油，亜麻仁油より夫々の不飽和脂肪酸メチルエステルの調製。

落花生油及び亜麻仁油を夫々鹸化分解して脂肪酸をとり 10 倍量のアセトンを加え 0°C にて数時間放置し，析出せる固体酸を除きこの操作を再度繰返した後，液部よりアセトンを溜去し，この大部分飽和脂肪酸の除かれた混合脂肪酸より H_2SO_4 を触媒としてメメルエステルを作つた。

以上の三種のメチルエステルを夫々著者等の方法[3] により Raney の触媒を用いて 150°C に於て常圧下に水添した。水添の途中所要の試料を採取した。試料の還元の進行度は沃素価により判定した。

(2) 試料の泡立ち試験方法

泡立ち試験方法は前報の方法を少しく変更した。即ち試料 10 cc を内径 3 cm 高さ 15 cm の平底ガラス管中に入れ 180°C に加熱して置き，直径 5 cm の定性濾紙に水 0.5 cc を含ませたものを折疊んで針金の先につけ，これを加熱せる試料中に挿入し，沸騰により生じた泡立ちの高さが最高になつた時の泡立ちの高さを測定し，沸騰前の液面の高さとの差を求め仮にこの差を泡立ちの高さとした。(Fig. I)

(3) 泡立ち試験の結果

上記の三種のメチルエステルより作つた各数種の水添物に対して水添による泡立ちの変化を見たところ Fig. II～IV のような結果を得た。

Fig. II の如く高度不飽和脂肪酸メチルエステルは予想通り部分水添により著しく泡立ちの高さが変化して来る。落花生油及び亜麻仁油の不飽和脂肪酸メチルエステルは水添により泡立ちの変化は起らない。このことはオレイン酸，リノール酸及びリノレン酸は水添により泡立ちの変化が起らないことを示している。(Fig. II～IV 参照)

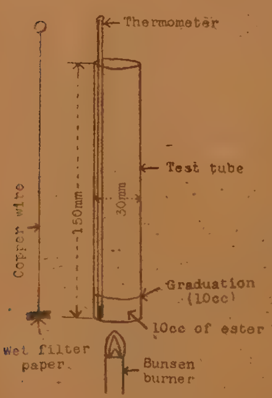


Fig. I. The aparatus of estimation of the height of foaming

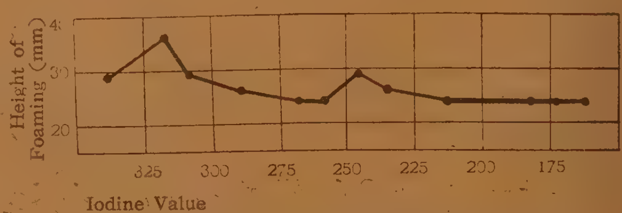


Fig. II. The variation of the height of foaming of the methyl ester of the highly unsatd. fatty acid by the hydrogenation

** 沃素価はすべて臭化ピリヂン法によつて測定した。

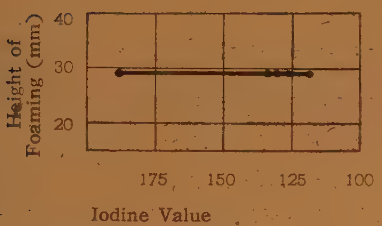


Fig. III. The variation of the height of foaming of the methyl esters of the unsatd. fatty acid of the linseed oil by the hydrogenation. The unsatd. fatty acid of the linseed oil consist of linoleic, linolic and oleic acid.

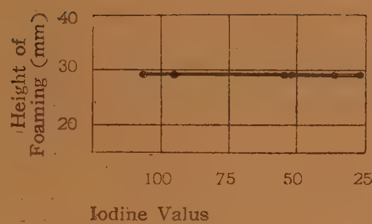


Fig. IV. The variation of the height of foaming of the methyl esters of the unsatd. fatty acid of the peanuts oil by the hydrogenation. The unsatd. fatty acid of the peanuts oil mainly consist of the linolic and oleic acid.

〔B〕 鰮油混合脂肪酸メチルエステル分溜物各々の水添による泡立ちの変化に就て

（1） 試料の調製

鰮油を常法の如く加水分解して脂肪酸となし，これより H_2SO_4 を触媒としてメチルエステルを作つた。このエステルを 5 mm の減圧下に分別蒸溜し大体エステルが 4 等分されるように 4 溜分に別けた。蒸溜温度及び沃素価は Tab. I に示す。（Tab. I.）

Tad. I. 4 Fractions of the Fractional Distillation of the Methyl Ester of the Sardine oil.

Sample	Distilled Temp	Iodine Value
Original Ester	—	166.7
1 st Fraction	～172°C	72.6
2 nd Fraction	172～183°C	103.6
3 rd Fraction	183～205°C	189.9
4 th Fraction	205～219°C	223.3

これら 4 種のエステルを〔A〕と同様に水添して試料を作つた。

（2） 試料の泡立ち試験方法

〔A〕 と同様にして測定した。

（3） 泡立ち試験の結果

上記 4 種のメチルエステルの夫々数種の水添物に対して水添による泡立ちの変化を見たところ Fig. V～VIII のような結果であつた。才 4 溜分は Fig. V のように部分水添により著しい泡立ちの変化を示す。これは高度不飽和脂肪酸メチルエステルの部分水添物が原因と考えられる。才 1～3 溜分は Fig. VI～VIII のように相似であつて水添初期には変化を示さない。（FigV～VIII 参照）

こゝで才 1～3 溜分に於て水添が大部進んだ後に現われる変化を調べる為に次の実験を補足的に行つた。

〔B〕 鰮油混合脂肪酸メチルエステル蒸溜物の才 1 溜分より高度不飽和脂肪酸を除いたものゝ水添による泡立ちの変化について。

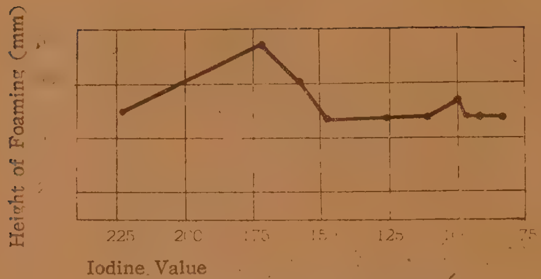


Fig. V. The variation of the height of foming of the 4th fraction of the fractional distillation of the methyl ester of the sardine oil by the hydrogention.

(1) 試料の調製

〔B〕の才1溜分より脂肪酸をとり，ソーダ塩アセトン法により高度不飽和脂肪酸を除き，この操作を3回繰返す。その後これをHCl にて分解し，常法通りメチルエステルを作つて，〔A〕と同様に水添して試料を作つた。

(2) 試料の泡立ち試験方法。

〔A〕と同様にして測定した。

(3) 泡立ち試験の結果

この場合に於ける沃素価と泡立ち

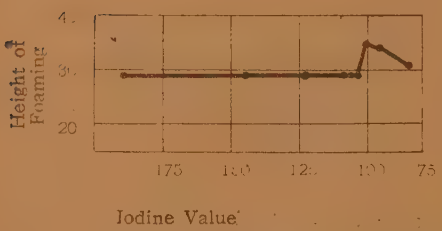


Fig. VI. The variation of the height of foaming of the 3rd foaction of the fractional distllation of the methyl ester of the sardine oil by the hydrogention.

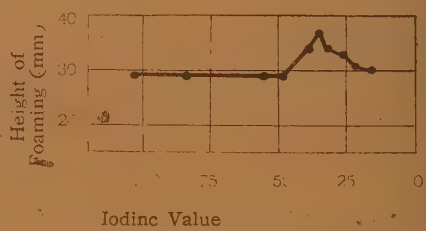


Fig. VII. The variation of the height of foaming or the 2nd fraction of the fractional distllation of the methyl ester of the sardine oil by the hydrogention.

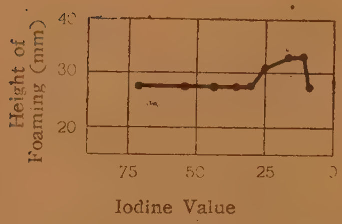


Fig. VIII. The variation of the height of foaming of the lst fraction of the fractional distllation of the methyl ester of the sardine oil by the hydrogention.

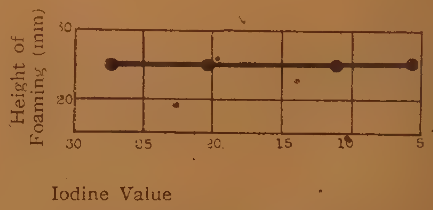


Fig. IX. The variaton of the height of foaming of the lst fraction of the fractional distillation of methyl ester of sardine oil without the highly unsatd. fatty acid by the hydrogenation.

の最高の高さとの関係は Fig IX. に示す。この結果泡立ちに変化はなく，才1溜分より高度不飽和脂肪酸を除いた混合脂肪酸のメチルエステルは水添により泡立ちに変化がないことが確認された。(Fig

[illegible]

以上の結果から我々の予想したように鰮油軽度水添油の激しい泡立ちの原因は鰮油中の高度不飽和脂肪酸の部分水添されたものにあることが明らかにされたわけである。

摘　　要

前報に引続き水添鰮油の油揚時の泡立ちに就て検討して次の結果を得た。

(1) 高度不飽和脂肪酸メチルエステルは部分水添により著しく泡立ちが変化する。

(2) リノレン酸、リノール酸及びオレイン酸混合物並びにリノール酸、オレイン酸の混合物は水添によつて泡立ちに変化がない。

(3) 鰮油脂肪酸メチルエステル高沸点部は部分水添により著しく泡立ちが変化する。

(4) 鰮油脂肪酸メチルエステル低沸点部は水添によつて僅かに泡立ちを変化するが，これから高度不飽和脂肪酸を除いたものでは変化がない。

(5) 高度不飽和脂肪酸メチルエステル水添の際，泡立ちの高い部分が2ケ所示されるのは鰮酸，モロクチ酸等の2種或はそれ以上の高度不飽和脂肪酸の存在の為，それらの高度不飽和脂肪酸の部分水添されたものが示す泡立の変化か，或は1種の高度不飽和脂肪酸が部分水添によつて再度泡立ちを変えるのか，この点に就ては未だ明らかにするに至つていない。

以上のことから軽度水添鰮油の油揚時の泡立ちは高度不飽和脂肪酸の部分水添されたものに起因することが明らかにされたわけである。終りに本研究に御助力を得た協同化学株式会社々長前橋和友氏及び若竹化学株式会社川島二郎氏に深甚なる謝意を表する。

文　　献

1) 東，井関，西馬場，日水学 13. 143 1948.
2) 外山，土屋，工化，28. 962 1925.
3) 東，井関，杉井，日水学 14，27 1948.

油鮫燻製保存試驗*
第2報 油脂の變化について

Preservative Experiment of Smoked Shark-Fillet
Part II Change of oil components

山村彌六郎 Yarokurō YAMAMURA

(東北海区水產研究所)

Change of oil components of the smoked shark-fillet during preservation was studied and the results were summarized in Tab. 1, 2 and Fig. 1.

The iodine-value and peroxide number of the extracted oil suffer no effect by the preservation for about three months, as the smoking gives anti-oxidant power to the oil, while acid value was increased rapidly by moulds.

油鮫肉は生鮮時に於て 15% 以上の油脂を含み，燻製せられる時は水分の蒸発に依り含油量は著しく増加して 40% にも達するので，保存中製品の品質風味に及ぼす油脂の影響は等閑に附することが出来ない。依つて其の油脂の変化を研究した。

実験の部

生鮮時，酸処理水洗後（燻煙直前），燻煙中，燻煙終了直後，半月，1 月，2 月，3 月後という風に試料 10g. 内外を背肉と腹肉とに分けて秤取し，之れを細挫し無水芒硝にて脱水した後ソクスレーにて粗脂肪を抽出定量し且つその酸価，沃素価[1]，及び過酸化物数[2] の測定を行ない表 1，表 2 及び図 1 に示す如き結果を得た。

表 1. (Tab. 1)

Date	Part	Ether extract	A.V.	I.V.	Remarks
Mar. 21	Back Abdomen	% 14.4 23.0	13.9 2.6	167 176	Fresh flesh
Mar. 22	B. A.	7.3 —	8.3 —	148 —	Before smoking (After washing)
Mar. 27 (Initial)	B. A.	19.4 41.2	18.2 10.1	159 174	After smoking*
Apr. 18	B. A.	28.2 37.7	24.5 10.8	174 176	Good Good
Apr. 26 (After one month)	B. A.	26.6 44.0	23.5 9.2	164 162	Good Good

(昭和 25 年 11 月 28 日受理)

* 東北海区水產研究所業績 （印刷費著者所属機関負担）

1) 臭化ピリヂン法に依る

2) Weeler: Oil and Soap. 9. 86, 1932.

May 6	B. A.	27.8 42.0	**29.8** 9.0	156 158	Moulding began
May 26 (After two months)	B. A.	27.5 39.8	**39.1** 10.1	168 170	Moulding markedly
June 12	B. A.	25.2 32.4	27.0 **21.6**	161 158	Moulding ceased Moulding began
June 27 (After three months)	B. A.	23.1 36.0	32.0 **52.2**	157 152	Moulding slightly Moulding markedly

Note: A.V.=Acid value, I.V.=Iodine value.
Water content at the end of experiment are 34.2 % (B) and 28.5 % (A); Peroxide are 0.16 mg/g (B) and 0.18 mg/g (A) resp.
* After smoking, the samples were wrapped with cellophane and preserved in specimen bottle.

表 2. (Tab. 2)

Date	Section of Treatment		Ether-extract %	A.V.	I.V.	Peroxide mg/g	Remarks
May 5	Fresh Fresh	Back Abdomen	28.0 24.7	2.0 3.6	164 168	— —	Stored by refrigeration until use
May 23	A	B. Ab.	21.5 13.1	5.1 7.5	158 217	0.59 0.42	Before smoking (After washing)
	C	B. Ab.	11.4 23.0	7.8 7.3	199 180	0.47 0.70	Before smoking (After washing)
May 26	A	B. Ab.	38.3 37.4	3.6 3.2	180 152	0.13 0.16	3 days smoking
	C	B. Ab.	36.5 38.0	3.7 5.0	132 139	0.13 0.09	3 days smoking
May 30 (Initial)	A	B. Ab.	**48.2** **47.0**	3.9 5.6	199 198	0.27 0.16	After smoking preserved in Specimen-bottle
	C	B. Ab.	**41.0** **52.0**	4.9 5.7	196 186	0.14 0.21	
June 14 (After half months)	A	B. Ab.	43.5 31.2	4.6 5.7	195 194	0.13 0.14	Moulded in June 23 th
	C	B. Ab.	39.5 38.4	14.1 5.8	191 194	0.05 0.09	Non moulding
Sep. 2 (After three months)	A	B. Ab.	47.5 27.0	11.7 9.4	154 154	— —	Insert a test tube (H_2SO_4-desiccator) in the bottle after brush off mould in July 6 th
	C	B. Ab.	45.7 43.6	16.4 10.0	176 176	— —	

Note: A…Soaked twelve hours before smoking in 0.285 % acetic acid solution (pH 4.2)
C…Soaked twelve hours in 0.43 % citric acid solution (pH 3.6)

結　　　果

油鮫肉の含油量（14.4～28.0%）は背肉と腹肉とで可なり著しい差があり概して腹肉の方が多い（表 1）。

酸処理と水洗操作に依り含油量は或る程度減少するが，その減り方は可なりまちまちである（表 2）。エーテル抽出物は燻製終了直後乃至 1 カ月の間に最高となるが，それ以後は漸次減少している（表1，2）。

抽出油の酸価は生鮮時に於ては背肉腹肉何れが高いという定まりはないが，燻製後の酸価の増加速度は背肉の方が速い様である。而して両者共に酸価が生黴によつて著しく促進されることが目立つている（Fig. 1）黴の生ずるのは背肉の方が早く，腹肉の方が遅い。生黴によつて酸価が急に増加するのは黴の分泌するリパーゼの作用で遊離脂肪酸が増加するためである[3)4)]。

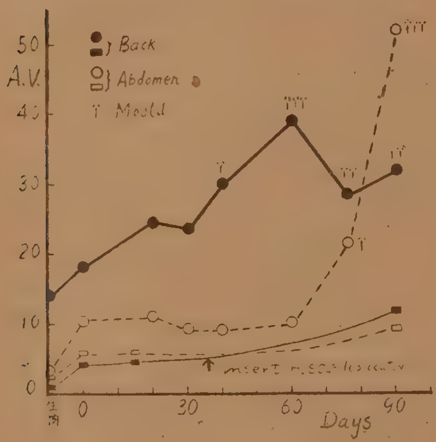


Fig. 1　Change of Acid value of the smoking during preservation

沃素価は生鮮肉に於ては実験誤差の範囲で可なり一定しているが（表 1，2），酸処理と水洗操作に遇うと可なり動揺してくるようで（概して高くなる），これは水溶性飽和脂肪酸が多少失われて不飽和脂肪酸の割合が多くなるためであろうか（表 2）。又沃素価は燻製中には一時低下する傾向が見られるが（表2），燻製後には再び燻製直前の値に戻る（表 1，2），併し 2 カ月，3 カ月と経過すると次オに低下してくる傾向がある。これは燻烟の酸化防止力が次オに弱まり空気による酸化が効いてくるからであろう（エーテル抽出物の減少との一致）。

過酸化物に関しては燻製前に於ける方が燻製中及び燻製後に於けるよりも寧ろ多量であるという以外明瞭な差異はなく，時日の経過と共に却つて減少している傾向である（表 2）。

醋酸処理とクエン酸処理とは現在の程度では殆んど差がない（表 2）。

こゝに注意したいのは，保存の中途で少しく生えた黴をブラシで落し，濃硫酸を入れた試験管（硫酸除濕器）を標本瓶中に入れて燻肉を保存しておくと，生黴が防がれ従つて酸価が殆んど増加しなくなることである（表 2，図 1）。3 カ月後の標本を試食したところ，アンモニヤ臭が強い以外には風味に左程の変化がないように思われた。因に油鮫燻製肉に生えてくる黴は主として Asp. Glaucus 属[6)]のもので肉中の水分 30％前後にてよく繁殖し，恰も鰹節に似た香気を放つようになる。

結　　　語

油鮫燻製肉保存中の油脂の変化は，黴の発育に依る酸価の増加を除けば，肉に滲透した燻烟が油脂に酸化防止力を附与するので沃素価，過酸化物は夏季約 3 カ月に亘つて変化しないことが知られた。

3）大谷：魚油化学（水産製造工学講座）昭和 16 年，82～85.
4）須山：日本水産学会誌 **15**（7），1949，327～331.
5）大谷武夫：燻烟日本タールの魚油酸化防止力，日本水産学会誌 **7**（2），1938，111.
6）吉川・小杉：鰹節黴に就て，日・水・学誌 **6**（2），1937，79～84.
＊ 黴の発育は硫酸除濕器を入れることにより防止出来るという見当がついた。

油鮫燻製保存試驗

第3報 アンモニヤの生成について*

Preservative Experiment of Smoked Shark-Fillet

Part III Production of ammonia

山村彌六郎 Yarokurō YAMAMURA

(東北海区水産研究所)

In the present paper is discussed the production of ammonia in the smoking of Abura-zame-fillet during preservation.

Ammonia was determined by Nessler's colorimetric method after being extracted the sample with acetic acid and the filtrate discolourized with active-carbon.

The analytical data were shown in Tab. 1.

In order to accertain the cause of ammonia production in the smoking, whether it is by autolysing or by bacterial action, experiments were made and the results were shown in Fig. 1. (A) and (B).

From Fig. 1., we know bacterial action does more important role for the production of ammonia in the smoked muscle.

The relation between the ammonia development and the relative humidity in which the samples were stored, are as shown in Fig. 2.

油鮫肉は他の板鰓類と同様肉中に多量の尿素を含有し之れが容易に分解してアンモニア*1を生ずることは周知の事実である。

著者は油鮫燻製製造に際し生鮮肉を予め酸処理を施して遊離アンモニア及び残存尿素を中和し之れを水洗除去したる後燻製すれば，殆んどアンモニア臭を無くすることが出来ることを見た。然るに燻製肉を貯蔵して置くと初めの 2~3 週間はアンモニア臭を感じないが 1 カ月も経過すると矢張りアンモニア臭が出てくる。而してそれは温度が高い程又黴が生える程一層強くなることを観察し燻製保存中のアンモニアの成因について実驗して見たのでその結果を茲に報告する次第である。

〔実 驗 1〕

油鮫燻製肉中のアンモニアの変化を定量的に観察してみた。アンモニアの定量は太田氏*2の方法に倣い，燻製肉 10 g を秤取し之れを乳鉢で細挫し稀醋酸（1 : 20）20 cc，飽和硫酸ソーダ 10 cc を加え約 10 分間煮沸浸出したる後濾過し残渣を蒸溜水にて洗いつゝ濾液を 100 cc に満す（この濾液の pH は 4.0 になるよう調節する）。その中より 5 cc をピペットにて吸取り活性炭にて脱色したる後再び濾過しその一定量を用いてネッスラー試薬（1 cc）を加えて生ずる呈色を塩化アンモニウム標準液と比較定量した。この方法は簡易迅速で且つ遊離状の NH_3 だけが定量出来るので便利である。かくして得られた結果を示せば（表 1）の如くである。

(昭和 25 年 11 月 28 日受理)

* 東北海区水産研究所業績 (印刷費著者所属機関負担)

*1 最近土屋等の研究に依ればアンモニアの外，筋肉中に存在するトリメチルアミンオキサイドの還元によつて生ずるトリメチルアミンもサメ肉の臭気に関与する（昭和 25 年 4 月日本水産学会年会に於て講演)。

*2 太田冬雄： 魚肉中アンモニアノ簡易測定法（昭和 25 年 4 月日本水産学会年会に於て講演）

表 1 (Tab. 1)

	生　肉	醋酸処理	クエン酸処理
	mg %	mg %	mg %
May 23	132*	10	8
July 5	—	605***	320**
Aug. 10	—	800***	460**
Aug. 30	—	880***	920***

* 微アンモニア臭　** アンモニア臭　*** アンモニア臭強し

即ち上表には最初酸処理を行つてアンモニアを除いたものを室温に放置し，吾々の嗅覚によつてアンモニア臭の感ぜられるに至つた場合の測定値を掲げたのであるが概してそれはザメ肉 100g 中アンモニア量が 300 mg 以上に存在する時であることがわかる。而して此時燻肉の外観は表面稍々粘化し色沢が稍々悪くなつている程度で硬さ等に於てもさして変化して居ない場合が多い。又黴が生えてくる場合もあるが黴を刷毛で落し酒精を浸した脱脂綿で払拭すれば外観は殆んど変化して居ないのである。

〔実験 2〕 次にこのアンモニアの生成が肉中の酵素作用に依るものか或は細菌作用に依るものかを見るために次の実験を行つた。製了後約 1 カ月を経た燻肉をよく水洗して遊離アンモニアを除き，10 g 宛

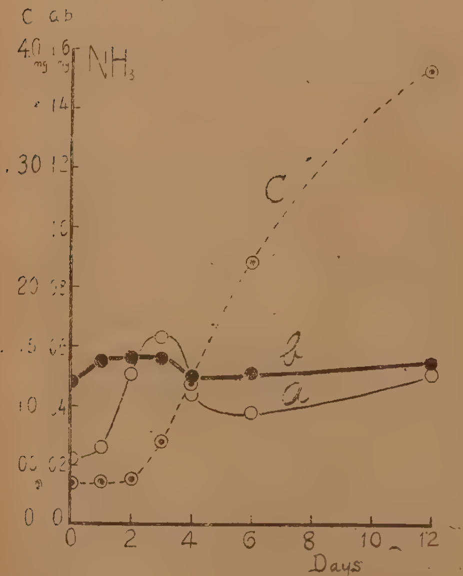


Fig. 1 (A) Increase of Ammonia
(a) … Preventing putrefaction by toluol and chloroform
(b) … Addition of acetic acid
(c) … Soaked in tap water (control).

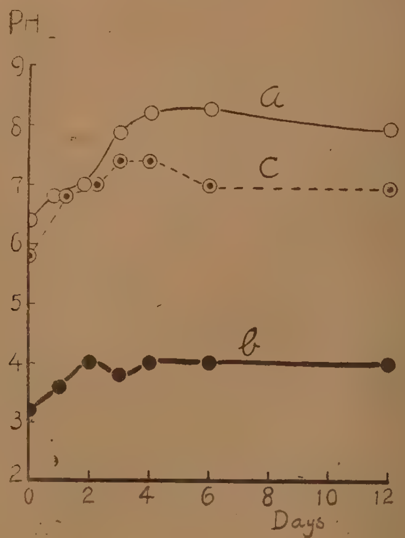


Fig. 1 (B) Change of pH.
(a) … Same the left
(b) … Same the left
(c) … Same the left

を秤量して次の 3 種の液中に浸漬した：

（a） 蒸溜水 95 cc にクロロホルム 2 cc, トルオール 3 cc を加えたもの
（b） 蒸溜水 95 cc に氷醋酸 5 cc を加えたもの
（c） 水道水 100 cc

而して前記の方法でアンモニアの変化を，又 pH の移動を東洋濾紙 KK 製の pH 試験紙を用いて追跡した*1。

得られた結果は図 1,（A）及び（B）に示すようである。

図 1（A）より判るように夫々クロロホルム及トルオール防腐区分（a）と醋酸防腐区分（b）とに於てはアンモニアの生成は明らかに抑制されているが，水道水区分（c）では見事なアンモニアの増大が見られる*2。区分（a）の曲線が一時上昇し再び低下して居るのは防腐剤の効果が現われるまでに時間的ズレがあることを示し，このことに関し Nickerson[1] 等はアンモニア窒素は無菌的の方が最初は増加し再び減少すると云つており，Reeves[2] 等もトルオール・クロロホルム防腐中にも細菌は発生し，之等の大部分は芽胞を形成する嫌気性の桿菌であつて腐敗臭を発生しないといつておる。

図 1（B）は図 1（A）に対応する pH の変化を表わし，区分（b）の曲線より醋酸にて pH 4 以下に保つて置けば肉のアンモニア生成は抑制されることが判る。又アンモニア生成の著しい区分（c）の方がそれの少い区分（b）よりも却つてアルカリ性に傾き方が少いのは，細菌作用に依り遊離アンモニアと同時に脂油酸や炭酸を生じてアンモニアによるアルカリ性を中和しているためと考えられる。

尚実験の終りに於て肉の状態を観察するに（a）（b）両区分に於ては略原形を保つていたが，（c）区分は著しく崩壊し且つ溶解していることが見られた。以上の事実に依れば，サメ燻製肉中には尿素を分解する酵素（ウレアーゼ）*3 は存在しないと見てよく，外部より附着した細菌乃至黴の分泌するウレアーゼによつてアンモニアの生成が行われるものであろうと考えられる。

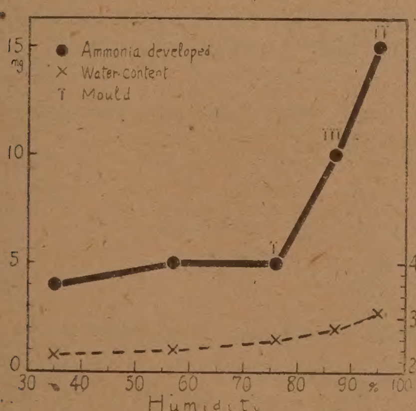


Fig. 2 Relation between ammonia development, state of moulding and the relative humidity

〔実験 3〕 次に尿素が加水分解してアンモニアになるためには水分が必要なるに依り，燻製肉のアンモニア発生量と濕度との関係を見ることにした。即ち，濃硫酸と水とを適当の割合に混合して夫々 95, 87, 76, 57 及び 35 %*4 の 5 種の濕度に保つた容器を作り，その中に一定の大きさの燻肉片を硫酸に触れない様に懸吊し，20 日間同一温度条件下（24.0±0.9°C）に放置した後燻肉から硫酸中に拡散吸収されたアンモニアの量をネッスラー法で比色定量して図 2 の如き結果を得た。図 2 には又燻肉そのものの含水量並に黴の生育状況をも併せ表わして

---

*1 3 種の液は内容約 110 cc の広口瓶にとり，この中より 3 cc 宛をピペットで吸取してアンモニア及 pH の測定を行い且つ各測定毎に吸い出した分だけ液を補充し全量を常に 100cc になるように注意した。

*2 （a）（b）区分においては悪臭を発生しないが（c）区分においては猛烈な悪臭を発生した。

*3 森外 2 名はサメ肉中のウレアーゼの存否について研究し生肉中にはこれが存在するといつている。（昭和 25 年 4 月日本水産会年会講演）。

*4

硫酸（%）	10	20	30	40	50
関係濕度（%）	95	87	76	57	35

中村清二：物理実驗法（岩波全書）

ある。これによつて見ると濕度が高い程アンモニアの發生量も多く，黴の生育も著しいことが判る。この時に生えた黴は白い（Asp. Glaucus）細かな黴で濕度 95 % では 6 日目に，87 % では 10 日目に，76 %では 12 日目に生え始め，20 日目に於ては 87 % のが最も黴の生育が密で 95 % のものは水分が多すぎたためか却つて 87 % のものよりも劣つて居た。76 % のものは 20 日目に於ても黴の生育は極僅かで 57 % と 35 % とでは全く生黴を見なかつた。臭いは 95 % が稍々腐敗臭，87 % がカビ臭，76 % が燻製臭，57 と 35 % は共に臭いは良好であるが稍々乾燥し過ぎた觀がある。

〔結 果 の 考 察〕

以上の實驗の結果より鮫肉燻製保存中に生ずるアンモニア臭は生肉中に存在した遊離のアンモニア及びトリメチルアミンは酸処理と水洗とに依つて一応除去されたとしても肉中には猶多量の尿素――須山*1等の測定では生肉に対し 1343 mg/100g，乾物に対し 4637 mg/100 g 存在――が殘存して居て，之れが徐々に加水分解を受けてアンモニアを發生する*2 ためであると考えられる。この際の分解を司るものは肉中に存在する酵素ではなく外部より附着した細菌のウレアーゼであろうことは高橋及び著者の實驗 2 の結果より推定される。尙この際に發生するアンモニアが著しく多量（表 1）であることから肉蛋白の分解から來るのではないかということも考えられるが，アンモニアの發生の多い割合に肉質が完全であること――このことについては天野*3 も指摘している――及び 4637 mg の尿素の仮りに 50 % がアンモニアに代つたとしても約 1300 mg のアンモニアを生じ得るから肉蛋白が分解しないとしても十分間に合う計算である。

而してアンモニアの發生は温度の高い程（才 1 報），又濕度の高い程――現在の實驗では外囲の関係濕度が 76 %以上になると急激に增すことが知られた（實驗 3）――多いから，油鮫燻製肉を保存するに當つては肉中の水分を 30 %以下に，外囲の濕度を 76 %*4 以内に，且つ凍結点以上の低温（2～8°C）に保つておけば極めて安全であることが判つた。

尙この外に永田5) 等が身欠鰊の保存に用いた炭酸ガス封藏法，或いは濕式法（pH 4 程度の酢漬にして置く）等も考えられるがそれらの方法の研究は他の機会に讓る。

文 献

1) NICKERSON, J. T. R. & B. E. PROCTOR: J. Bact., **30**, 1935, 383～394.
2) REEVES, J. R. & H. E. MARTIN: J. Bact., **31**, 1936, 191～201.
3) 高橋・田中：日本水產学会誌 15 (12), 1950, 777～780.
4) 增田：日本水產学会誌 14 (6), 1948, 267～269.
5) 永田：日本水產学会誌 8 (2), 1939, 84～96.

---

*1 須山外 2 名：鮫肉の尿素含有量とアンモニアの生成（昭和 25 年 4 月日本水產学会年会にて講演）

*2 $(NH_2)_2CO \xrightarrow{H_2O} 2H_3N + CO_2$ （60 → 34）

*3 天野外：サメ肉の腐敗に関する一考察（昭和 25 年 4 月日本水產学会年会にて講演）

*4 この程度の濕度では肉質の乾燥も起らず製造当時と同量の水分を保持し得る（增田4)）。

雑　　　録

東北支部例会　4月28日　於　東北大学水産学教室

1　漁業制度改革の科学的基礎　　裏辻公博（宮城県漁政課）

2　鮫肉の研究（1）　アブラザメ肉蛋白質の性質について　　鈴木芳夫・土屋靖彦（東北大）

正　　　誤

清　水　　亘・大　石　圭　一：　水産物の腐敗に関する研究オ1報サメ肉に於けるアンモニア生成の機構並にその特異性に就いて。（オ16巻オ9号）

	誤	正
英文標題	production	development
英　　文	production	development
Fig. 1	production	development
	antiseptisized	antisepticized
	non-antiseptisized	non-antisepticized
Fig. 2	productiou	development
Fig. 3	alternation	increase and decrease
	antiseptisized	antisepticized
	non-antiseptisized	nan-antisepticized
Fig. 4	alternation	increase and decrease
	antiseptisized	antisepticized
	non-antiseptisized	non-antisepticized
Fig. 5	production	development
Fig. 6	production	development

正　　　誤

日本学術会議オ六部：　最近における水産学の研究動向（オ十六巻オ十号別册）

頁	行	誤	正
表	紙	日本学術会誌	日本学術会議
序	1	応用化学	応用科学
1	8	1989年	1949年
	1	漁況と漁況	海況と漁況
	25	紹果	結果
4	8	4万8千トン	8万4千トン
10	32	財団決人	財団法人
11	25	水油動植物	水産動植物
	30	水油食糧	水産食糧
14	38	木酸液	木酢液

昭和二十六年 四 月二十日印刷
昭和二十六年 四 月廿五日発行
第十六巻第十一號
本號定價 50 圓
（送料別）

編集兼発行者 須藤俊造
東京都中央區月島三號地東海區水産研究所内

発行所 日本水產學會
東京都中央區月島三號地東海區水産研究所内

振替口座 東京 59529 番

印刷者 河原義隆
東京都杉並區清水町二一七

印刷所 河原印刷株式會社
東京都中央區日本橋兜町一ノ三
電話兜町 (67) 1101－9

発賣所 大日本水産會
東京都中央區月島 3 號地
東海區水産研究所内